

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—121685

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 1/44  
B 01 D 13/00

識別記号  
C C Z  
1 0 2

庁内整理番号  
7305—4D  
6949—4D

⑯ 公開 昭和56年(1981)9月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑰ 鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

鎌倉市津1147—4

⑱ 特 願 昭55—25531

⑲ 出 願 人 荏原インフィルコ株式会社  
東京都千代田区一ツ橋1丁目1  
番1号

⑳ 出 願 昭55(1980)2月29日

㉑ 発 明 者 塚本輝嘉

㉒ 代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

2. 特許請求の範囲

1 鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、還元雰囲気制御しつつ透過膜処理し、濃縮液と膜透過液とに分離することを特徴とする鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

2 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、酸性下に保ち透過膜処理する特許請求の範囲第1項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

3 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液に、殺菌剤、殺菌剤の添加および／または紫外線照射を行なう特許請求の範囲第1項又は第2項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

4 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液に、塩素剤を添加したのち、脱塩素処理を行なう特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄イオンおよび／またはマンガンイオンと鉱酸を含有するか、あるいは鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を圧力を分離の駆動力とする透過膜によつて処理し、これらのイオンを濃縮した液と膜透過液とに分離する方法に関するものである。

鉄イオン含有廃液は、製鉄工業、鉄板加工業等における金属鉄板の表面処理操作によつて排出される。そして、ピツクリング処理においては、20～25%の硫酸、塩酸等の鉱酸をピツクリングバスに流入させて金属板と向流式に接触させて処理したのち、処理鉄板を淡水で洗浄することが行なわれている。この洗浄液中には

$\text{Fe}^{++}$  として 100 ~ 300 mg/l、鉍酸として 200 ~ 300 mg/l 程度が含有され、pH は 2.0 程度である。また、ピットリグバス中の鉍酸は次第に  $\text{Fe}^{++}$  が増加し鉍酸の濃度は低下するから、これを一部排出して新しい鉍酸を注入しているが、この際排出される廃液中には  $\text{Fe}^{++}$  5 ~ 5.5 %、鉍酸 8 ~ 13 % 程度が含有される。しかし容量的に多いのは前者の洗浄廃液であつて、後者の容量は極めて少ない。また、チタン製造の際、イルメナイト鉍を硫酸処理してチタンを溶出し、これを加水分解して  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  を得ると共に稀薄な硫酸が副生して排出されるが、この硫酸液中には  $\text{Fe}^{++}$  がかなり溶存している。したがつてこのような廃水は、鉍酸のほか金属イオンを含有しているので、中和処理と同時に金属イオンを不溶性沈殿として分離しなければならない。

また、地下かん水、地下水中でも  $\text{Fe}^{++}$  が存在し、多くは  $\text{Mn}^{++}$  と共存している場合が多い。地下かん水、地下水中の  $\text{Fe}^{++}$  の含有量は地域

では全り見当らない。

従来、これら鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液の処理方法は該液を空気送入あるいは酸化剤を添加することによつて酸化し水酸化第二鉄、水酸化第二マンガンとして沈殿させるものや、さらにこれを種循環中和酸化方式によつて行なつている。

最近、これらの廃水を再生して、工業用水に利用しようとする動向があり水資源の有効利用の一策として検討されている。すなわち、廃水中に溶存する溶質を除去して、溶液そのものの濃度が低い用水として回収しようとする考えである。よつて従来のごとき化学反応のみによつて鉄イオン、マンガンイオンを除去しえてもイオン種が置換されたのみで、結局は溶解している溶質の濃度は変化がなく、工業用水としてそのまま利用することは腐食、溶解塩分の過多などで再利用が不可能になる。結局は、 $\text{Fe}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  を化学的に除去しても、その副生塩を除去しなければ再生水としての価値がなくなる。

により異なり、場所によつては数 100 mg/l を記録するところもある。また、鉍山廃水中にも  $\text{Fe}^{++}$  および遊離の硫酸が存在し、東金鉍山坑水でも 2,500 mg/l 程度含有することがある。特に、石炭鉍山からは米国の例であるが、数 10 ~ 数 100 mg/l の  $\text{Fe}^{++}$  を含有し、かつ、pH 2 ~ 3.5 程度の  $\text{Fe}^{++}$  および鉍酸を含む廃水が排出される。これらの廃水が河川に放流されると、排水中の第 1 鉄イオンである  $\text{Fe}^{++}$  は、河川水中の溶存酸素およびアルカリ度によつて容易に第 2 鉄イオン  $\text{Fe}^{+++}$  に酸化され pH が低い領域でも簡単に加水分解をおこして水酸化第 2 鉄の沈殿を生じ、河川を赤茶色に変化させ、沈殿が河床へ沈殿堆積したり、河川水中の溶存酸素を減少させて、死の川に変えてしまう。また温泉などからの湧水中にも鉄イオンを  $\text{Fe}^{++}$  として数 10 mg/l 程度含有するもので、硫黄、硫酸による鉍害と共に大きな社会問題にもなつている。

また、マンガンイオンを含む液は前記のように地下水、地下かん水が主なもので、廃水とし

本発明においては、これら鉄イオン、マンガンイオンを含有する液を直接透過膜装置セルに加圧下に通液して鉄イオン、マンガンイオンをほとんど含まないばかりか塩分濃度の低い透過水を回収する一方、鉄イオン、マンガンイオン、その他の溶質を濃縮した膜側残留液を得ることに当つて、システム系内を還元雰囲気保持することを特徴とするものである。即ち、鉄イオンは  $\text{Fe}^{++}$  (2 価の還元型のイオン) として、マンガンイオンは  $\text{Mn}^{++}$  (2 価の還元型のイオン) として存在するようにし、そのために系内を還元雰囲気保持させつつ透過膜による処理をおこなうものである。還元雰囲気保持するための具体的方法としては、還元剤の添加、低 pH の維持、鉄バクテリアには酸化阻止のための殺菌剤の添加、殺菌剤の添加、紫外線照射などを挙げることができる。また、利用しうる透過膜としては脱塩程度によつてことなるが通常逆浸透膜を利用する。なお、還元状態下にある逆浸透膜への供給液を予め、透析膜によつて処理し、

含有する遊離の鉄酸を除去することもよく、また、逆浸透膜による濃縮液即ち膜側残留液を透析膜によつて処理してもよい。

逆浸透膜の素材は有機性、無機性いづれも利用することができ、また、その膜装置の形式は、管型でものり巻き構造、中空系型、耐圧板構造型、キャピラリ型、ロット型、糸状いづれも利用することができ、また、形式の異なる複数の膜モジュールを組み合わせて利用してもよい。

次に本発明にかゝる処理法を図面にしたがつて説明する。

第1図において、まず  $\text{Fe}^{++}$  含有液1を貯留槽Aに供給し、滞留せしめ、濃度の均一化を計る。次に加圧された  $\text{Fe}^{++}$  含有液2は逆浸透膜装置Bへ導入されるが、その際、還元剤3例えば亜硫酸ソーダあるいは、酸性亜硫酸ソーダ溶液を含有する鉄イオンに対し当量以上添加する。なお、pHはアルカリの場合には酸を添加して酸性側にすることがあるが、一般に  $\text{Fe}^{++}$  を含む液においては酸性を呈するので、特別に酸の添加は不要

透膜装置Bにおける処理系内を還元雰囲気維持することを要件とする。また装置Bへ供給する供給液を予め前処理により懸濁性物質、コロイド性物質などを除去することもよい。

濃縮液4は高圧であるから、気-液エセクターあるいは液-液エセクターを利用してこの経路において、酸化力を有するガスあるいは酸化性薬剤を導入し、かつ反応槽Cを加圧下に維持して、反応を促進することも可能であり、沈降分離装置Dの固-液分離を浮遊によつておこなうこともできる。

第2図において、第1鉄イオン含有液1を貯留槽Aに導入し、質の均一化をはかり滞留する。次に紫外線照射装置Eへ送水するが、予め殺菌剤3'および還元剤3をそれぞれ注入する。殺菌剤の例としては、ホルマリン、アジ化ナトリウム、硫酸銅などが利用できるが、その他の殺菌剤も利用し得る。また、鉄イオン含有液1の質によつては、殺菌剤の注入も必要となつたり、殺菌剤のみで十分な場合もある。

であるが、pHは酸性側に維持するのが本発明において都合がよい。

逆浸透膜装置Bにおいて、膜透過水と膜側残留液たる  $\text{Fe}^{++}$  濃縮液とに分離される。膜透過水5は用水として利用できるが、その使用目的によつては、pHを調整する必要がある。一方、 $\text{Fe}^{++}$  濃縮液4は反応槽Cに至るが、アルカリ剤6例えば消石灰、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸カルシウムを添加し、また、酸化剤8を同時に添加して、pHを中性付近に維持しつつ、酸化をおこなう。酸化剤8は、ガス体 ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ , 空気,  $\text{Cl}_2$ ) でも、次亜塩素酸塩溶液、 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液でもよい。ここで  $\text{Fe}^{++}$  は  $\text{Fe}^{+++}$  に酸化されると同時に水酸化第2鉄沈殿を生成し、そのスラリーは沈降分離装置Dに至り、固-液分離に服される。濃縮された沈殿10は汚泥として排出される。反応槽Cにおける第2鉄沈殿生成反応の方式は、いづれの方式でもよく、何ら制限はない。また還元剤3の添加は  $\text{Fe}^{++}$  含有液1中あるいは貯留槽A中にててもよく、要するに逆浸

紫外線照射装置Eにおける滞留時間は数秒乃至数分で十分であり、かくて還元雰囲気および殺菌あるいは殺菌された状態下に装置Bへ送液し、ここでその状態を持続しつつ、逆浸透処理をおこなう。

膜透過液5および濃縮液4はそれぞれ排出され、両液は爾後、適当な処理法によつて処理を受ける。なお、本発明においては、前記したように逆浸透膜装置Bへ供給するに先立つて、適当な手段をもつて供給液の前処理をおこなうことができ、前記せるとき懸濁性物質、コロイド性物質の他に装置Bの膜面において析出が予想される溶質を予め除去することもおこなわれる。たとえば  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の膜面析出が予想されるときは、 $\text{Ca}^{++}$  を予め除去するとか、即ち軟化処理をおこなうこともできる。また、スケールインヒビタとしてポリ麟酸塩や、カルボキシメチルセルローズ・リブニンスルホン酸塩などを添加して、その析出を阻害することも可能である。

次に本発明の実施例について示す。

#### 実施例 1

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 66 mg/l 含有する pH 2.6 の酸性鉄イオン含有液（酸化還元電位 720 mV，導電率 1170  $\mu\text{V}/\text{cm}$ ）に、5%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液を注入して酸化還元電位 430 mV、更に硫酸銅液を加え 3 mg/l とし砂濾過によつて  $\text{LV}=5 \text{ m/hr}$  の条件で濾過した後、NaCl 除去率 95% のスパイラル型逆浸透膜モジュールによつて処理した。運転圧は 30  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ，液温は 25°C～27°C，水の回収率は 75% である。その結果、膜透過水の質は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として 0.1 mg/l，pH 4.6 であった。また膜透過水の透過速度の減少は、減少係数として -0.02～-0.03 であり、非常に小さな値が得られた。一方、対照例として本発明の方法によらず、同鉄イオン含有液に硫酸銅のみを 3 mg/l 添加した場合は、膜透過水の質は前記とほぼ変らなかつたが膜透過水の透過率減少係数は -0.04～-0.05 であり、効果において大差があつた。

実施例 2 マンガンイオン含有の井水処理  
 $\text{Mn}^{++}$  として 4 mg/l 含有する pH 7.0，酸化還元電位 190 mV，全溶解固形物として 5,700 mg/l の井水を硫酸を添加して pH 5.0 とし、同時に還元剤として 10%  $\text{NaHSO}_3$  溶液を添加し、酸化還元電位として 110 mV とした後、10  $\mu$  のカートリッジフィルタに通水し、その濾液を圧力 28  $\text{kgf}/\text{cm}^2$  に加圧して、NaCl 除去率 95% の中空系型膜モジュールへ通液し、75% の回収率、25°C～26°C の条件下に濃縮液と膜透過液とに分離した。膜透過液中には、マンガンは認められず、全溶解固形物として 210 mg/l～220 mg/l であった。また膜透過水の減少係数は -0.02～-0.03 であり、本願発明の方法によらず単に硫酸を添加して pH 5.0 として処理した場合には膜透過水の減少係数は -0.05～0.06 で非常に大きな差であつた。

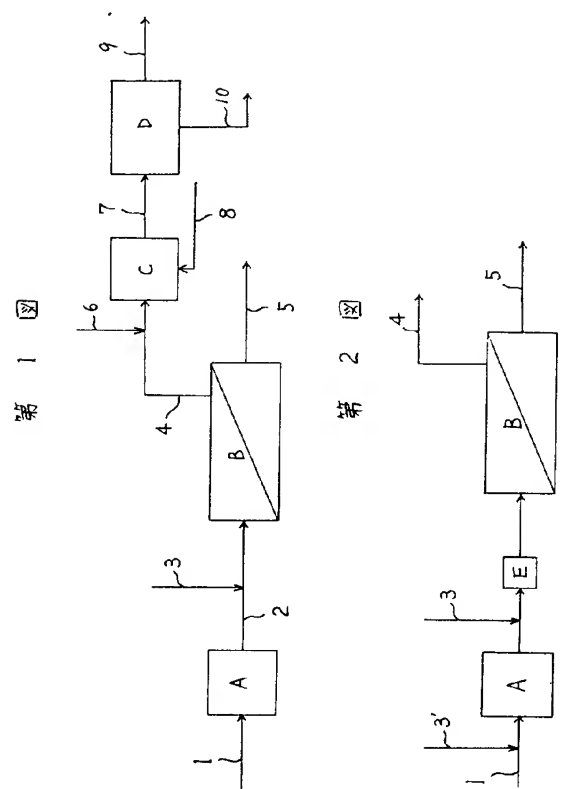
#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図および第 2 図は本発明の一実施例を示す系統説明図である。

- A …… 貯留槽、B …… 逆浸透膜装置、C …… 反応槽、  
D …… 沈降分離装置、E …… 紫外線照射装置、  
1 …… 含有液、3 …… 還元剤、3' …… 殺菌剤、  
4 …… 濃縮液、5 …… 膜透過水、6 …… アルカリ剤、  
7 …… スラリー、8 …… 酸化剤、9 …… 処理水、  
10 …… 沈殿

代理人

弁理士 塩 崎 正 広



## 手 続 補 正 書

昭和55年4月18日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿



## 1. 事件の表示

昭和55年特許願第025531号

## 2. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

名 称 (040)荏原インフィルコ株式会社

代表者 吉 原 一 郎

## 4. 代 理 人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18

石坂ビル2階1号室

氏 名 (6583)井理士 塩 崎 正 広

電話東京(262)3857



## 5. 補正命令の日付 自発補正

## 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第17行を次のように補正します。

「 げることができる。なお、殺菌剤の添加や紫外線照射によつて処理したのちに透過膜処理を行なつた場合には、濃縮液中には鉄バクテリアが死滅して共存しない可能性が大きく、この濃縮液中の鉄を酸化処理する際には、鉄バクテリアまたは鉄バクテリアを含有する廃水などを添加して処理することによつて、有利に第一鉄を第二鉄に酸化することが可能である。また、利用しうる透過膜と」

(2) 同第8頁第9行を次のように補正します。

「 酸カルシウムを添加する。また、この際、鉄バクテリア含有液、例えば石炭鉱山廃水を添加したり、酸化触媒として金属酸化物（酸化ニッケル、酸化銅等）などを利用してもよい。酸化剤8を同時」